

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-333424  
 (43)Date of publication of application : 22.11.2002

(51)Int.Cl.

G01N 27/409  
 C04B 35/50  
 G01N 27/416

(21)Application number : 2001-137636  
 (22)Date of filing : 08.05.2001

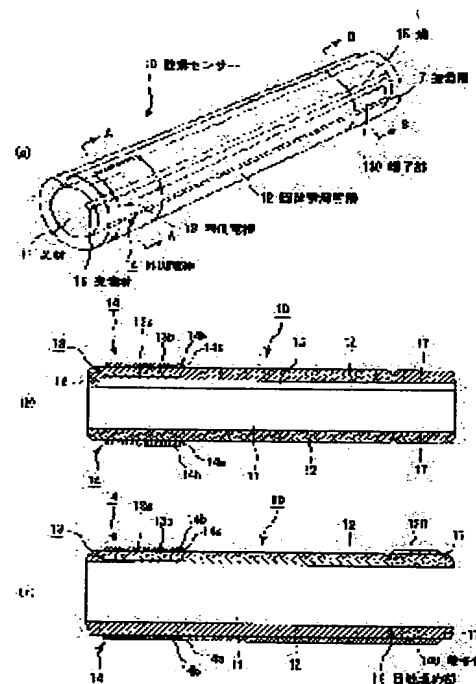
(71)Applicant : IBIDEN CO LTD  
 (72)Inventor : FUJISAWA MITSURU

## (54) OXYGEN SENSOR

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an inexpensively manufacturable oxygen sensor having an oxygen ion-conductive solid electrolyte layer having high conductivity even in a low-temperature region, excellent durability, and a simple structure.

**SOLUTION:** This oxygen sensor has a constitution wherein electrodes are installed on both faces of the oxygen ion-conductive solid electrolyte layer comprising an oxide shown by the chemical formula (1), and a reference gas is brought into contact with one electrode, and a gas to be detected is brought into contact with the other electrode, to thereby generate an electromotive force corresponding to the oxygen partial pressure ratio between the two electrodes. In the sensor, the electrode is characterized by being constituted from an intermediate layer comprising a ceramic component mainly composed of a cerium oxide and a noble metal, and a noble metal layer formed by being laminated on the intermediate layer.  $\text{Ce}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{2-x/2}$  (1) (In the formula, R is at least one kind of element selected from a group comprising Gd, Yb, Y, Sm, Nd and La, and  $0.01 \leq x \leq 0.3$ ).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]  
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]  
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
 [Date of final disposal for application]  
 [Patent number]  
 [Date of registration]  
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-333424

(P2002-333424A)

(43)公開日 平成14年11月22日 (2002. 11. 22)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

G 0 1 N 27/409

Z A B

C 0 4 B 35/50

2 G 0 0 4

C 0 4 B 35/50

G 0 1 N 27/58

Z A B B

G 0 1 N 27/416

27/46

3 7 1 G

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 19 頁)

(21)出願番号

特願2001-137636(P2001-137636)

(22)出願日

平成13年5月8日(2001.5.8)

(71)出願人 000000158

イビデン株式会社

岐阜県大垣市神田町2丁目1番地

(72)発明者 藤沢 充

岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデ

ン株式会社大垣北工場内

(74)代理人 100086586

弁理士 安富 康男 (外2名)

Fターム(参考) 2G004 BB01 BB04 BB07 BC01 BD04

BE04 BE13 BE22 BF03 BF05

BF09 BM07

(54)【発明の名称】 酸素センサー

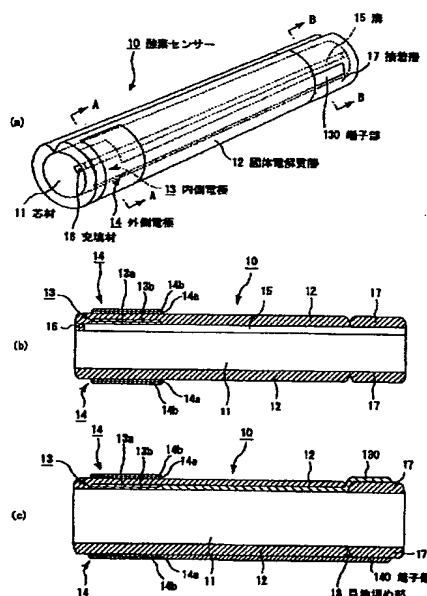
(57)【要約】

【課題】 低温領域であっても酸素イオン伝導性固体電解質層の導電率が高く、耐久性に優れ、さらに、その構造が簡単で、安価に製造することができる酸素センサーを提供する。

【解決手段】 下記化学式(1)で表される酸化物からなる酸素イオン伝導性固体電解質層の両面に電極が設けられ、一方の電極に基準気体を接触させ、他方の電極に被検出気体を接触させ、上記2つの電極の間に酸素分圧比に応じた起電力を発生させるように構成された酸素センサーであって、上記電極は、酸化セリウムを主成分とするセラミック成分及び貴金属からなる中間層と、上記中間層の上に積層形成された貴金属層とから構成されていることを特徴とする酸素センサーである。

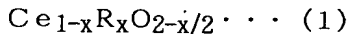
$$\text{Ce}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{2-x/2} \cdots (1)$$

(式中、Rは、Gd、Yb、Y、Sm、Nd及びLaからなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、 $0.01 \leq x \leq 0.3$ )



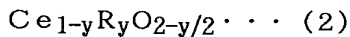
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記化学式(1)で表される酸化物からなる酸素イオン伝導性固体電解質層の両面に電極が設けられ、一方の電極に基準気体を接触させ、他方の電極に被検出気体を接触させ、前記2つの電極の間に酸素分圧比に応じた起電力を発生させるように構成された酸素センサーであって、前記電極は、酸化セリウムを主成分とするセラミック成分及び貴金属からなる中間層と、前記中間層の上に積層形成された貴金属層とから構成されていることを特徴とする酸素センサー。



(式中、Rは、Gd、Yb、Y、Sm、Nd及びLaからなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、 $0.01 \leq x \leq 0.3$ )

【請求項2】 酸化セリウムを主成分とするセラミック成分は、下記化学式(2)で表される組成物である請求項1記載の酸素センサー。



(式中、Rは、Gd、Yb、Y、Sm、Nd及びLaからなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、 $0.01 \leq y \leq 0.3$ )

【請求項3】 酸化セリウムを主成分とするセラミック成分には、該セラミック成分との熱膨張係数の差を10%以上有する酸化物が含まれている請求項1又は2記載の酸素センサー。

【請求項4】 酸化セリウムを主成分とするセラミック成分との熱膨張係数の差を10%以上有する酸化物は、アルミナである請求項3記載の酸素センサー。

【請求項5】 酸化セリウムを主成分とするセラミック成分には、2~30mol%のアルミナが含まれている請求項4記載の酸素センサー。

【請求項6】 酸素イオン伝導性固体電解質層が、その外周の一部に溝を有する芯材に巻包され、前記溝に面した前記酸素イオン伝導性固体電解質層の内側面と、前記酸素イオン伝導性固体電解質層の外周とに電極が設けられている請求項1~5のいずれか1記載の酸素センサー。

【請求項7】 基材シート上に、順次、空気ダクト用切り込みが形成されたエアダクトシートと、酸素イオン伝導性固体電解質層からなるセンサーシートとが積層形成されて一体化するとともに、前記エアダクトシート部分に空洞状の空気ダクトが設けられ、前記空気ダクトに面した前記センサーシートの内側面と、該内側面に対向する外側面とに電極が設けられている請求項1~5のいずれか1記載の酸素センサー。

【請求項8】 電極中の化学式(2)で表される組成物の配合量は、0.5~8重量%である請求項2~7のいずれか1記載の酸素センサー。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば、自動車排気ガス中の酸素濃度を測定するための酸素センサーに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、自動車等の内燃機関から排出される排気ガスが、環境や人体に害を及ぼすことが問題になっており、排気ガスの規制が強化されてきている。そこで、種々の排気ガス浄化システムが開発されているが、空燃比フィードバック制御システムは、エンジン本体の変更を必要とせず、エンジン性能や燃費を損なわないために早くから注目されている。この空燃比フィードバック制御システムにおいて、重要な役割を果たしているのが酸素センサーであり、従来から、様々な種類のものが開発され、実用化されている。

【0003】このような酸素センサーとして、図11に示したような、所謂、コップ型の酸素センサーが開示されている。コップ型の酸素センサー60は、先端部を閉塞した酸化ジルコニウムを主成分とするセラミック管62の内表面及び外表面のそれぞれ一部に電極(内側電極63、外側電極64)が設けられた構造をしている。また、外側電極64の周囲には、外側電極64が直接排気ガスと接触しないように多孔質保護層69が形成されている。なお、上記酸化ジルコニウムは、通常、部分安定化ジルコニウムが使用され、イットリア( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )が5mol%程度含まれた組成のものであり、高温において、良好な導電率を有する酸素イオン導電体である。

【0004】そして、内側電極63には高酸素濃度の大气を、外側電極64には低酸素濃度の排気ガスを導入することで、内側電極63と外側電極64との間に濃淡電池が形成され、酸素濃度の分圧比に応じた起電力を発生させることができる。大気中の酸素濃度は一定とすることができるため、この酸素センサー60を用いることにより、排気ガス中の酸素濃度を検出することができるのである。

【0005】従来、内側電極63及び外側電極64等の電極には、高い電子導電率を有し、触媒活性とともに、化学的安定性に優れるとの理由により、Pt、Rh、Pd等の貴金属が使用され、特に、Ptは、その高い触媒活性により最も多用されている。

【0006】また、このようなPtからなる電極の形成方法としては、真空蒸着法、無電界メッキ法、ペースト法等が採用されているが、比較的電極の接着強度が高く、耐久性に優れていることから、仮焼状態の酸化ジルコニウムを主成分とする酸素イオン伝導性固体電解質層にPtペーストを塗布してから焼結させるペースト法が、電極形成方法として好ましいとされている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】このような、従来の酸素センサーにおいて、酸素イオン伝導性固体電解質層は、上述した通り、酸化ジルコニウムを主成分とするも

のであり、この酸化ジルコニウムを主成分とする酸素イオン伝導性固体電解質層は、低温領域で、その特性が大きく変化して不安定であるため使用することができなかった。

【0008】そのため、従来の酸素センサーは、該酸素センサーの近傍にヒーター等を設け、ある程度高温に加熱しなければ酸素センサーとして使用することができなかったが、このようなセンサーの近傍にヒーターを備えた酸素センサーは、ヒーター電流がリークした場合に、酸素センサー自体が破壊されることがあるとともに、ヒーターを設けることで、その構造が複雑になり、製造コストが高く付く原因ともなっていた。

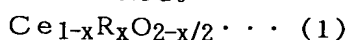
【0009】また、上記Pt電極と上記酸素イオン伝導性固体電解質層との界面は、特性が全く異なる金属とセラミックとを接合させているため、通常の条件で接合させたものは、その接合力が弱く、長期間の使用により徐々にこれらの密着性が低下してしまう。そこで、このようなPt電極と酸素イオン伝導性固体電解質層との接合力を長期間に渡ってある程度高く保つためには、上記Pt電極を1000℃以上の高温で焼付ける必要がある。しかしながら、上記Pt電極を酸素イオン伝導性固体電解質層に1000℃以上という高温で焼付けると、上記Pt電極を構成する微細なPt粒子の焼結が一部進行して、Pt電極の多孔質性が失われ易く、表面積が小さくなってガスの透過性が悪化し、触媒活性が低下するという問題があった。さらに、Pt電極と酸素イオン伝導性固体電解質層とは、その熱膨張係数が異なるものであり、ヒーターや排気ガスにより繰り返し加えられる冷熱サイクルにより、Pt電極と酸素イオン伝導性固体電解質層との間に、隙間等が発生することがあった。

【0010】本発明は、上記課題に鑑み、低温領域であっても酸素イオン伝導性固体電解質層の導電率が高く、また、繰り返し使用しても、電極と酸素イオン伝導性固体電解質層との間に隙間等が発生することがなく耐久性に優れ、さらに、ヒーターを設ける必要がないためその構造が簡単で、安価に製造することができる酸素センサーを提供することを目的とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記化学式

(1) で表される酸化物からなる酸素イオン伝導性固体電解質層の両面に電極が設けられ、一方の電極に基準気体を接触させ、他方の電極に被検出気体を接触させ、上記2つの電極の間に酸素分圧比に応じた起電力を発生させるように構成された酸素センサーであって、上記電極は、酸化セリウムを主成分とするセラミック成分及び貴金属からなる中間層と、上記中間層の上に積層形成された貴金属層とから構成されていることを特徴とする酸素センサーである。

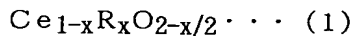


(式中、Rは、Gd、Yb、Y、Sm、Nd及びLaか

らなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、 $0.01 \leq x \leq 0.3$ ) 以下、本発明を詳細に説明する。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の酸素センサーは、下記化学式(1)で表される酸化物からなる酸素イオン伝導性固体電解質層の両面に電極が設けられ、一方の電極に基準気体を接触させ、他方の電極に被検出気体を接触させ、上記2つの電極の間に酸素分圧比に応じた起電力を発生させるように構成された酸素センサーであって、上記電極は、酸化セリウムを主成分とするセラミック成分及び貴金属からなる中間層と、上記中間層の上に積層形成された貴金属層とから構成されていることを特徴とする。



(式中、Rは、Gd、Yb、Y、Sm、Nd及びLaからなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、 $0.01 \leq x \leq 0.3$ )

【0013】本発明の酸素センサーを構成する酸素イオン伝導性固体電解質層(以下、単に固体電解質層ともいう)は、上記化学式(1)で表される酸化物からなる。上記化学式(1)は、酸化セリウム中にGd、Yb、Y、Sm、Nd及びLaからなる群から選択される少なくとも1種の元素(以下、単に希土類系元素ともいう)が固溶していることを表す。また、その組成比は、酸化セリウム70~99mol%に対し、希土類系元素30~1mol%であることが望ましい。上記希土類系元素が30mol%を超えると、上記化学式(1)で表される酸化物(以下、単に希土類系酸化物ともいう)の結晶の安定性及び耐熱衝撃性に劣り、一方、上記希土類系元素が1mol%未満であると、上記希土類系酸化物が、酸素センサーとして十分に機能することができない。

【0014】上記組成比は、酸化セリウム80~90mol%に対し、希土類系元素20~10mol%であることがより好ましく、酸化セリウム90mol%に対し、希土類系元素10mol%であることが最も好ましい。希土類系酸化物の結晶の安定性、耐熱衝撃性及び導電率に優れるからである。

【0015】上記化学式(1)中の $-x/2$ は、酸素欠陥量を表すが、この酸素欠陥量は、不純物やその他添加材料、焼成条件等により異なってくる。従って、本発明の酸素センサーは、上記した理論的な化学組成からなるもののほか、不純物等を含むことにより、理論値から少しずれた化学組成のものも含むものとする。

【0016】このように、希土類系酸化物からなる固体電解質層中には酸素欠陥が存在するため、この酸素欠陥の移動により、実質的に酸素イオンが移動するが、本発明の酸素センサーは、従来の酸素センサーに比べて、酸素イオンの移動が低温で容易に起こる。従って、本発明の酸素センサーは、従来酸素センサーに使用してきた酸

化ジルコニウムを主成分とする固体電解質層に比べて、非常に高い導電率を有する。

【0017】また、上記希土類系酸化物は、上記希土類系元素の含有率が約10mol%である場合に最も高い導電率を示すが、酸化セリウムと希土類系元素との組成がこの近傍で、導電率が余り大きく変化しない。従って、その組成を厳密に一定の値にしなくても、一定範囲内であれば、導電率は殆ど変わらず、酸素センサーとして正確に機能し、正確に酸素濃度を測定することができる。

【0018】このように、本発明の酸素センサーを構成する固体電解質層は、従来の酸化ジルコニウムを主成分とする固体電解質層よりも非常に高い導電率を有するものである。従来では酸素センサーとして使用することができなかった低温の環境下、具体的には、常温から400℃程度の温度領域で酸素センサーとして機能し得るものである。

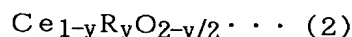
【0019】本発明の酸素センサーでは、上記希土類系酸化物からなる固体電解質層の両面に、酸化セリウムを主成分とするセラミック成分及び貴金属からなる中間層と、上記中間層の上に積層形成された貴金属層とから構成される電極が形成されている。

【0020】このような電極は、固体電解質層の検出素子において、電気化学的反応を促進させ、かつ、電気出力を取り出すために形成されているものである。なお、その両面に上記電極が形成された固体電解質層が、酸素センサーの検出素子として機能する理由は、従来の技術において説明したコップ型酸素センサーと同様であるので、ここでは、その説明を省略する。

【0021】まず、中間層について説明する。上記中間層は、直接上記固体電解質層の両面に接触するように設けられており、酸化セリウムを主成分とするセラミック成分及び貴金属からなるものである。このような中間層は多孔質体であることが望ましい。中間層における触媒活性が優れたものとなるからである。

【0022】上記中間層における、上記酸化セリウムを主成分とするセラミック成分とは、酸化セリウム中に、該酸化セリウムと異なる元素が固溶したセラミック組成物のことであり、この酸化セリウムと異なる元素としては特に限定されず、例えば、上記化学式(1)で表される酸化物からなる固体電解質層において説明した希土類系元素と同様の元素等を挙げることができる。

【0023】また、上記酸化セリウムを主成分とするセラミック成分は、下記化学式(2)で表される組成物(以下、希土類系組成物ともいう)であることが望ましい。



(式中、Rは、Gd、Yb、Y、Sm、Nd及びLaからなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、 $0.01 \leq y \leq 0.3$ )

【0024】上記化学式(2)は、酸化セリウム中にGd、Yb、Y、Sm、Nd及びLaからなる群から選択される少なくとも1種の元素が固溶していることを表しており、その組成比は、上記化学式(1)で表される酸化物からなる固体電解質層と同様であるので、ここでは、その詳しい説明を省略する。上記希土類系組成物の組成は、上記化学式(1)で表される酸化物からなる固体電解質層と同じである必要はなく、上記化学式(2)で規定した範囲内であれば、異なった組成であってもよい。これらの組成物は、貴金属との接点を増加させるために添加するものであり、固体電解質層のごく一部を占めるにすぎないからである。従って、この電極に用いられる上記希土類系組成物は、上記酸化セリウム中に、上記Gd等の元素が完全に固溶した均一な組成のものでなくとも構わない。

【0025】上記貴金属としては、例えば、Rh、Pd、Pt等が挙げられ、これらのなかでは、Ptであることが望ましい。触媒活性、化学安定性、電子伝導性及び耐熱性に最も優れるからである。

【0026】上記中間層における上記希土類系組成物の配合量は、0.5~8重量%であることが望ましい。上記希土類系組成物の配合量が0.5重量%未満であると、多孔質の中間層を形成するのが困難となるため、上記中間層の触媒活性が低下してしまい、酸素センサーを十分に機能させることができないことがある。一方、上記希土類系組成物の配合量が8重量%を越えると、上記中間層中で貴金属同士の接続が途切れ、その導通が阻害されてしまうことがある。

【0027】次に、貴金属層について説明する。上記貴金属層は、上記中間層の上に積層形成されており、直接基準気体や、被検出気体と接触する電極である。このような貴金属層は、多孔質体であることが望ましい。貴金属層における表面積が大きくなり、上記基準気体や、被検出気体の透過性が良好となるとともに、上記基準気体や、被検出気体と貴金属層とが接触する部分が多くなり、上記電極全体の触媒活性が優れたものとなるからである。

【0028】上記貴金属層を構成する貴金属としては、例えば、Rh、Pd、Pt等が挙げられ、これらのなかでは、Ptであることが望ましい。触媒活性、化学安定性、電子伝導性及び耐熱性に最も優れるからである。

【0029】次に、本発明の酸素センサーにおいて、電極部分に形成される三相境界点について説明する。酸素センサーの電極における電気化学的反応は、気相-電極(貴金属)-固体電解質層の三相が接触する部分においてのみ進行するものであり、通常、この三相境界点は、貴金属と固体電解質相(固体電解質相を構成する粒子、粒子の集合体)との接触部分が露出し、周囲のガスと接触することにより形成される。

【0030】通常、貴金属のみを含むペーストを焼成す

ることにより形成された電極の固体電解質層に対する接着強度をある程度高い状態で確保するためには、高温で上記電極を上記固体電解質層に焼付ける必要がある。しかしながら、上述した通り、このように高温で焼付けた電極は、気孔が少なく、貴金属と固体電解質層との接触する殆どの部分は、貴金属の焼結体により被覆されているため、上記三相境界点は、電極の端部（辺部）のみに存在し、その数も少ない。従って、従来のような貴金属のみを電極にしたものでは応答性に劣っていた。

【0031】しかしながら、本発明の酸素センサーにおいては、固体電解質層と直接接着されているのは中間層であり、この中間層は、固体電解質層と略同様の物質から構成される希土類系組成物と貴金属とからなるものである。そのため、上記中間層の上記固体電解質層に対する親和性は良好なものとなり、上記中間層の希土類系組成物と上記固体電解質層との相互の焼結が進行し、これらの接着強度は非常に優れたものとなる。しかも、中間層には、固体電解質層と略同様の組成の粒子（粒子の集合体）が存在しており、この粒子が貴金属と接触する部分が多いため、上記中間層における三相境界点は、従来の酸素センサーのような貴金属のみを電極にしたものに比べて格段に多く存在するようになる。

【0032】さらに、上記中間層には貴金属が含まれているため、上記中間層と、その上に積層形成された貴金属層との親和性も良好なものとなり、上記貴金属層を上記中間層上に積層形成する際の焼付温度を余り高くする必要がない。従って、上記貴金属層の多孔質性を十分に確保することができ、上記貴金属層におけるガスの透過性が良好なものとなり、上記貴金属層と中間層との界面において三層境界点が多数形成されることとなる。その結果、低温領域であって、上記電極の個々の三相境界点から検出される電流量が微小な場合であっても、本発明の酸素センサーに係る電極には多数の三相境界点が存在しているので、総電流量は、充分なものとなり、応答性が格段に向上する。

【0033】また、上記中間層は、上記固体電解質層及び貴金属層と熱膨張係数の差がない粒子により構成されているため、上記中間層と上記固体電解質層及び貴金属層との熱膨張係数の差も小さくなり、排気ガス等により繰り返し加えられる冷熱サイクルにより、上記固体電解質層と上記中間層との間、及び、上記中間層と上記電極との間に隙間等が発生することもない。

【0034】また、上記貴金属層は、上述したような組成の中間層の上に積層形成されるものである。即ち、上記中間層には、上記貴金属層を構成する貴金属と同じか、略同様の性質を有する貴金属が含まれているため、上記貴金属層を製造する際、その焼付け温度を余り高くする必要がなく、製造する貴金属層の多孔質性を良好に確保することができるとともに、その下に形成された中間層との密着性を確保することができる。

【0035】さらに、本発明の酸素センサーは、上記希土類系酸化物からなる固体電解質層の両面に、上記貴金属及び上記希土類系組成物からなる中間層と、この中間層の上に積層形成された貴金属層とからなる電極が形成されているため、上記酸素センサーは、低温状態であっても、良好にその機能を果たすことができる。従って、本発明の酸素センサーの近傍にはヒーターを設ける必要がなく、その構造が簡単になり、安価に製造することができる。

【0036】上述した酸化セリウムを主成分とするセラミック成分には、該セラミック成分との熱膨張係数の差を10%以上有する酸化物（以下、このような熱膨張係数を有する酸化物を異種酸化物ともいう）が含まれていることが望ましい。このような異種酸化物が含まれたセラミック成分を焼成した場合、該セラミック成分と上記異種酸化物との熱膨張係数の差に起因して、得られた焼結体には多数のマイクロクラックが存在することとなり、このような焼結体（セラミック成分）は優れた曲げ強度を有することとなり、その結果、上記電極全体の強度が向上するからである。通常、アルミナを添加しない酸化セリウムを主成分とするセラミック成分の焼結体の曲げ強度は、120～180MPa程度であるが、2～30mol%のアルミナを含有させることにより、約1.1～2倍程度、曲げ強度を増加させることができる。

【0037】上記セラミック成分の焼結体がこのように優れた曲げ強度を有するのは、焼結体に多数のマイクロクラックが存在する結果、焼結体に力が加わった場合においても、発生する応力が多数のマイクロクラックに吸収されて応力が緩和され、応力集中が起こらないためと考えられる。なお、本明細書において、「セラミック成分との熱膨張係数の差を10%以上有する」とは、上記セラミック成分の熱膨張係数を $\alpha_1$ 、上記異種酸化物の熱膨張係数を $\alpha_2$ とすると、下記の数式（1）のAで示される値が10%以上であることを意味する。従って、下記数式（1）の値Aが10%以上であれば、上記異種酸化物の熱膨張係数は、上記セラミック成分の熱膨張係数より大きくても小さくてもよい。

【0038】

$$A = [|\alpha_1 - \alpha_2| / \alpha_1] \times 100 \cdots (1)$$

【0039】上記異種酸化物としては、上記した範囲の熱膨張係数を有するとともに、酸化セリウムと反応することがなく、1000℃以下で安定な酸化物が望ましく、具体的には、例えば、アルミナ、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 等が挙げられる。これらのなかでは、アルミナが望ましい。

【0040】また、上記セラミック成分には、上記異種酸化物のほかに、上記した範囲の熱膨張係数を有するとともに、酸化セリウムと反応することがなく、1000℃以下で安定なものであれば、例えば、Mg等の金属が

含まれていてもよい。

【0041】また、上記異種酸化物がアルミナの場合、上記セラミック成分には、2～30mol%のアルミナが含まれていることが望ましい。上記セラミック成分に含まれるアルミナの量が20mol%未満では、セラミック成分の焼結体の曲げ強度を増大させる効果をあまり得ることができず、一方、上記セラミック成分に含まれるアルミナの量が30mol%を超えると、上記セラミック成分の固体電解質層としての機能が不充分となり、上記中間層における三層境界点が少なくなることがある。なお、2～30mol%のアルミナが含まれているとは、アルミナと上記セラミック成分との合計のモル数に対するアルミナのモル数の割合が2～30%であることを意味する。

【0042】また、上記異種酸化物を含む上記セラミック成分を用いて、多数のマイクロクラックが存在する焼結体を製造する場合、その焼成方法としては、例えば、5℃/min程度のゆっくりした昇温速度で焼成温度まで昇温した後、その焼成温度で数時間保持し、その後、比較的速やかに降温する方法を選択することが望ましい。多数のマイクロクラックがより均一に分散した焼結体を作製することができるからである。

【0043】さらに、本発明の酸素センサーにおいて、上述したような構成からなる内側電極及び外側電極は、例えば、固体電解質層と接触する部分及びその近傍は、殆ど酸化セリウムを主成分とするセラミック成分で構成され、上記固体電解質層から離れるに従って、徐々に貴金属の濃度が高くなり、内側電極及び外側電極が、大気及び排気ガスと接触する部分では、殆ど貴金属により構成されているような、傾斜成分からなるものであってもよい。内側電極及び外側電極をこのような構成にすることで、内側電極及び外側電極と、固体電解質層との接着強度を極めて高くすることができる。

【0044】本発明の酸素センサーの構造は、酸素イオン伝導性固体電解質層が、その外周の一部に溝を有する芯材に巻包され、上記溝に面した上記酸素イオン伝導性固体電解質層の内側面と、上記酸素イオン伝導性固体電解質層の外周とに電極が設けられていることが望ましい。

【0045】なお、以下の説明においては、本発明の酸素センサーを自動車の排気ガス中の酸素濃度を測定するための酸素センサーとして説明をするが、本発明の酸素センサーの用途はこれに限定されるものではなく、酸素を媒体とする各種酸素センサーとして使用することができる。

【0046】図1(a)は、本発明の酸素センサーの一例を模式的に示した斜視図であり、(b)は、溝部分を含む縦断面図であり、(c)は、端子部を含む縦断面図である。また、図2(a)は、図1に示した酸素センサーのA-A線断面図であり、(b)は、図1に示した酸

素センサーのB-B線断面図である。さらに、図3

(a)は、内側電極を平面に展開した展開図であり、(b)は、外側電極を平面に展開した展開図である。

【0047】図1に示した本発明に係る酸素センサー10は、主に、芯材11及び固体電解質層12の2つの部材から構成されている。芯材11は略円柱状であり、その外周には、芯材11の長軸方向に平行に延びる溝15が形成されている。固体電解質層12は、芯材11の大部分を巻包するように形成されており、その内側面には、中間層13a及び貴金属層13bからなる内側電極13と、内側電極13の貴金属層13bより延設された端子部130とが形成され、その外側面(外周)には、中間層14a及び貴金属層14bからなる外側電極14と、外側電極14の貴金属層14bより延設された端子部140とが形成されている。

【0048】また、図1(c)に示したように、芯材11の固体電解質層12が巻包されていない一端部には、固体電解質層12の内側面に埋設された内側電極13の貴金属層13bと接続された端子部130の端部を外側に露出させるため、固体電解質層12と略同じ厚さの接着層17が芯材11に巻包されており、固体電解質層12と接着層17との隙間から接着層17上に端子部130が引き出されている。

【0049】このように、固体電解質層12と接着層17との間には溝状の隙間が形成されているため、このままでは、外側電極14の貴金属層14bと接続された端子部140を接着層17上にまで延設することができない。そこで、端子部140が延設された部分の隙間には目地埋め部18が充填形成されて、平面となっている。

【0050】このような構成とすることにより、内側電極13の貴金属層13bと接続された端子部130と、外側電極14の貴金属層14bと接続された端子部140とを、長さ方向が同じ位置で、しかも、芯材11の中心軸を中心とした約180°の回転対称の位置に設けることができる。

【0051】一方、芯材11に形成された溝15は、その上に固体電解質層12が巻包されることにより孔となっており、さらに、電極が形成された部分に近い一端部に充填材16が充填され、有底孔となっている。

【0052】このように、溝15を有底孔とし、その壁面に内側電極13を形成することにより、溝15の内部に面した内側電極13の貴金属層13bが接触する雰囲気と、固体電解質層12の外周に形成された外側電極14の貴金属層14bが接触する雰囲気とを、互いに異なる雰囲気とすることができ、これにより酸素濃度を測定する酸素センサーとして機能させることができる。

【0053】芯材11の形状は、図示したような円柱状のものに特に限定されず、例えば、楕円柱状、角部を面取りした角柱状等であってもよい。しかしながら、曲げ強度に優れるとともに、芯材11と固体電解質層12と



の間に隙間が生じにくい構造とするためには、芯材11は円柱状であることが望ましい。

【0054】芯材11の直径及び長さとしては特に限定されず、酸素センサー10のサイズに合わせて適宜調整されるが、直径は1.5～3.0mm程度、長さは50～70mm程度であることが望ましい。適度な強度と酸素センサーの小型化とを両立することができる範囲だからである。

【0055】芯材11は、アルミナセラミックを主成分とするものが望ましい。特に、アルミナを主成分とし、焼結助剤として、SiO<sub>2</sub>を4重量%以下、MgOを0.5重量%以下、CaOを1.2重量%以下含有する密度率が96%以上のアルミナセラミックであることが望ましい。芯材11の密度率が96%未満であったり、上記焼結助剤の量が上記範囲より大きいと、開孔が存在する可能性が高くなり、また、これらを構成するアルミナセラミックの粒界がマイグレーション等により劣化しやすくなる。なお、上記密度率とは、セラミックの理論密度に対する実際の焼結体の密度の比の百分率をいう。

【0056】芯材11を主に構成するその他の物質としては、例えば、ジルコニア、ムライト等の酸化物セラミック、窒化珪素、窒化アルミニウム等の窒化物セラミック、炭化珪素等の炭化物セラミック等を挙げることができる。

【0057】本発明に係る酸素センサー10では、芯材11の外周に、芯材11の長軸方向に平行な溝15が形成され、その溝15を覆うように固体電解質層12が形成され、充填材16が充填されることにより、この溝15は、有底孔となっている。溝15の断面形状は特に限定されず、例えば、矩形状、台形状、三角形状、半円形状等任意の形状のものを挙げることができる。また、溝15のサイズは酸素センサー10のサイズに併せて適宜調整されるが、例えば、その断面形状が、図示したような矩形状である場合、芯材11の外周からの深さが200～600μm、幅が200～800μm程度であることが望ましい。上記範囲は、酸素センサー10の強度を保持しつつ、有底孔の内部の雰囲気有底孔が通じている外部の雰囲気と同じ状態に保つことが可能な範囲だからである。

【0058】固体電解質層12は、芯材11の右側部分を除いた芯材11を巻包しており、その内側面に内側電極13と内側電極13の貴金属層13bより延設された端子部130の一部とが形成され、また、その外側面に外側電極14と外側電極14の貴金属層14bより延設された端子部140の一部とが形成されている。このような構造の固体電解質層12が、酸素センサー10の検出素子として機能する理由は、上記従来の技術で説明したコップ型の酸素センサーと同様であるので、ここでは、その説明を省略する。

【0059】上述した芯材11の右側部分（芯材11の

固体電解質層12非巻包部分）の幅は、酸素センサーのサイズに合わせて適宜調整されるが、0.5～10mmであることが望ましい。外部に露出した端子部130を形成する領域を十分に確保することができ、また、形成した端子部130と外部機器の端子との接続を良好に行うことができる範囲だからである。

【0060】固体電解質層12の厚さは、酸素センサー10のサイズに合わせて適宜調整されるが、10～300μm程度であることが望ましい。好適な酸素イオン伝導率を確保することができる範囲だからである。

【0061】このような固体電解質層12は、上述した化学式(1)で表される酸化物からなる酸素イオン伝導性固体電解質層で構成されている。従って、ここでは、その組成等の詳しい説明を省略する。

【0062】また、図示はしないが、固体電解質層12と芯材11との間に緩衝層が設けられていてもよい。固体電解質層12と芯材11とは異なる物質からなるものであるため、上記緩衝層を設けることで、両者の接着強度をより強固なものとすることができる。また、固体電解質層12と芯材11との熱膨張係数は異なるため、酸素センサーとして長期間使用した場合、繰り返し加えられる冷熱サイクルにより、固体電解質層12と芯材11との界面に隙間等が発生することも考えられるが、上記緩衝層を設けることで、このような隙間等の発生をより確実に防止することができる。

【0063】上記緩衝層としては特に限定されず、芯材11の熱膨張係数と固体電解質層12の熱膨張係数との中間程度の熱膨張係数を有するものを使用することができる。上記緩衝層としては、例えば、芯材11がアルミナセラミックからなるものであり、固体電解質層12がセリウムガドリニウム系酸化物からなるものである場合、アルミナセラミックとセリウムガドリニウム系酸化物との混合物を挙げることができる。

【0064】中間層13a及び貴金属層13bからなる内側電極13は、少なくとも溝15に面した固体電解質層12の内側面に形成されており、溝15と固体電解質層12の内側面とが形成する空間内で貴金属層13bが大気と接触するようになっている。また、中間層14a及び貴金属層14bからなる外側電極14は、固体電解質層12の外側に形成されており、貴金属層14bが排気ガスと接触するようになっている。このような内側電極13及び外側電極14の形状は特に限定されないが、通常、図3(a)及び(b)に示したような矩形状である。

【0065】中間層13a及び14aの厚さは特に限定されず、目的とする酸素センサーの大きさに合わせて適宜調整されるが、1～10μmであることが望ましく、また、貴金属層13b及び14bの厚さも特に限定されず、目的とする酸素センサーの大きさに合わせて適宜調整されるが、2～15μmであることが望ましい。



【0066】中間層13a、14aは、上述したような酸化セリウムを主成分とするセラミック成分と貴金属とからなる導体ペーストをスクリーン印刷等により印刷することで形成することができる。貴金属層13b、14bは、上述した貴金属を含む貴金属ペーストをスクリーン印刷等により印刷することで形成することができる。また、上記酸化セリウムを主成分とするセラミック成分は、上記化学式(2)で表される希土類系組成物であることが望ましい。

【0067】このようにして印刷、形成された内側電極13及び外側電極14において、内側電極13の貴金属層13b及び外側電極14の貴金属層14bは、それぞれ帯状の端子部130及び140の一端部と接続されている(図3参照)。即ち、内側電極13は、上述した固体電解質層12の外側に引き出され、露出した端子部130で外部機器の端子と接続され、また、外側電極14は、延設された端子部140の他端部で外部機器の端子と接続されることとなる。また、図3において、貴金属層14bの方が貴金属層13bよりも縦長に形成されているが、これは、固体電解質層12を芯材11に巻き付けた際、端子部130及び140が、芯材11の中心軸を中心とした約180°の回転対称の位置となるようにするためである。この理由については後述する。

【0068】図2(a)に示したように、外側電極14は固体電解質層12を介して内側電極13と一部が対向するように印刷されることが望ましい。内側電極13の貴金属層13bを溝15で大気と接触させ、外側電極14の貴金属層14bを排気ガスと接触させることで、内側電極13と外側電極14との間で濃淡電池を形成するためである。

【0069】なお、内側電極13の中間層13aは、少なくとも、溝15と固体電解質層12の内側面とが形成する空間に形成されていればよいが、図示したように、貴金属層13bと略同形状に形成されていることが望ましい。内側電極13における三層境界点を多数確保することができるとともに、固体電解質層12と内側電極13との接着強度を高くすることができるからである。また、外側電極14の中間層14aは、少なくとも、内側電極13の中間層13aと固体電解質層12を挟んで対向する位置に形成されていればよいが、図示したように、貴金属層14bと略同形状に形成されていることが望ましい。固体電解質層12の濃淡電池として機能する部分に多数の三層境界点を確保することができるとともに、固体電解質層12と外側電極14との接着強度を高くすることができるからである。

【0070】また、図2(b)に示したように、端子部130及び端子部140は、芯材11の中心軸を中心とした180°の回転対称となる位置になるように印刷されることが望ましい。端子部130及び140の端部と、外部機器の端子とを、例えば、板バネ式の接続部材

等を用いて容易に接続するためである。また、このような端子部130及び140は、通電した際、発熱することのないような幅に調整される。

【0071】また、内側電極13及び外側電極14はメッシュ構造となっていることが望ましい。上述した三相境界点を、さらに増大させることができるからである。なお、内側電極13をメッシュ構造とした場合、固体電解質層12、内側電極13及び大気の三相に関して同様の効果を得ることができる。

【0072】また、図示はしないが、外側電極14の貴金属層14bには多孔質セラミック保護層が形成されていてもよい。この貴金属層14bは排気ガスに晒される部分であり、貴金属層14bを熱及び被毒物質から保護するためである。上記多孔質セラミック保護層としては特に限定されず、例えば、スピネル(MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、アルミナ及びマグネシア等の耐熱金属酸化物等を挙げることができる。耐熱性に優れ、外側電極14の貴金属層14bを確実に保護することができるからである。

【0073】接着層17は、固体電解質層12が巻包されていない芯材11の右側部分に形成されており、接着層17の外側表面には、固体電解質層12の内側面から延設された端子部130の端部と端子部140の端部とが形成されている。このような接着層17は、端子部130の端部と端子部140の端部とを芯材11にしっかりと接着するとともに、端子部130の端部と端子部140の端部とを略同じ高さにする役割を果たしており、これにより、例えば、板バネ式の接続部材等を用いて外部機器の端子との接続を容易に行うことができる。

【0074】また、接着層17は、少なくとも端子部130の端部と端子部140の端部とをその上に形成することができる大きさであればよいが、上記接続部材との接続を考えると、芯材の周囲全体に形成されていることが好ましい。また、その厚さは、固体電解質層12の表面と略同じ高さとなる厚さであることが望ましい。また、このような接着層17を構成する材質としては特に限定されず、例えば、上述した固体電解質層12と同様のものを挙げることができる。

【0075】また、図1(c)に示したように、固体電解質層12と接着層17との境界の、少なくとも一部には目地埋め部18が形成されていることが望ましい。

【0076】目地埋め部18は、少なくとも固体電解質層12と接着層17との境界の端子部140が形成される領域に形成されていればよく、このような目地埋め部18を構成する材質としては上述した固体電解質層12と同様のものであることが望ましい。

【0077】また、図1(b)に示した通り、溝15と固体電解質層12の内側面とが形成する空間(貫通孔)には、充填材16が充填され、その端部を目地埋めすることより、有底孔としている。

【0078】充填材 16 を構成する物質としては特に限定されず、上述した芯材 11 と同様の物質を挙げることができる。また、充填材 16 は、溝 15 の端部から、内側電極 13 が形成された部分までの間に充填されていることが望ましい。充填材 16 が、内側電極 13 が形成された部分にまで充填されると、固体電解質層 12 の検出素子としての機能が損なわれるからである。

【0079】以上説明した通り、本発明の酸素センサーは、固体電解質層が、上記化学式 (1) で表される酸化物からなる酸素イオン伝導性固体電解質層で構成され、電極 (内側電極、外側電極) が、酸化セリウムを主成分とするセラミック成分、及び、貴金属からなる中間層と、該中間層の上に積層形成された金属層とから構成されているため、低温状態であっても、固体電解質層の導電率が高く、電極の触媒活性が優れたものとなり、応答性も改善され、良好に酸素センサーとして機能する。また、固体電解質層と電極との接着強度に優れ、これらの間に働く熱膨張係数の差も小さくなるため、固体電解質層と電極との間に、熱膨張係数の差に起因する隙間等が発生することがなく、耐久性に優れた酸素センサーになる。さらに、酸素センサーの近傍にヒーターを設ける必要がないため、その構造が簡単で、安価に製造することができる。なお、上記電極の貴金属層の多孔質性を十分に確保することができるため、上記電極部分に形成される三相境界点を多く形成することができ、上記電極における電気化学反応が良好に進行する。

【0080】また、本発明に係る酸素センサー 10 は、その形状が略円柱形状であるので、構造的に強く、酸素センサー 10 に衝撃が加わった場合であっても、その外周部に容易に欠けや破損が生じることがなく、さらに、固体電解質層 12 が芯材 11 を巻包する構造であるため、これらの界面に熱応力の蓄積に起因する隙間等が発生しにくく、上記界面に隙間やクラック等が発生することもない。

【0081】次に、本発明に係る酸素センサー 10 の製造方法の一例について説明する。図 4 (a) は、本発明の酸素センサー 10 の芯材 11 を押出成形にて作製する際に使用する口金の一例を模式的に示した正面図であり、(b) は、(a) に示した口金を用いて作製した生成形体を模式的に示した斜視図である。また、図 5~9 は、本発明の酸素センサー 10 を製造する工程の一部を模式的に示した図であり、いずれの図においても、

(a) は断面図、(b) は正面図である。

【0082】初めに、その外周の一部に溝 15 を有する芯材 11 を製造する。まず、図 4 (a) に示したような口金 20 を用いて、上述したアルミナセラミック等のセラミックを主成分とする混合組成物を押出成形法により押し出し、生成形体 31 を作製する。このとき使用する口金 20 は、合金部 22 に、略円形の開口部 23 が設けられ、開口部 23 の一部に突起部 25 が形成された構造

をしている。

【0083】合金部 22 は、混合組成物の押し出しの力にも充分耐えることができるような機械的強度を有する材料が好ましく、SUS等の材料が好ましい。また、開口部 23 は、芯材 11 の形状と同様であることが好ましく、突起部 25 は、溝 15 となる溝部 35 を形成するために設けられており、その大きさは、上述した溝 15 と同様であることが好ましい。このような口金 20 を用いて上記混合組成物を押出成形することで、図 4 (b) に示したような、その外周の一部に溝部 35 を有する生成形体 31 を作製することができる。また、溝部 35 は、円柱状の生成形体を押出成形により作製し、その後、カッターや先端が尖頭状に形成された部材で削りとることにより形成してもよい。

【0084】その後、生成形体 31 を酸素の存在下、400~600℃の温度で脱脂を行い、生成形体 31 中の有機物を除去し、続いて、焼成を行うことで、図 1 に示したような、その外周の一部に溝 15 を有する芯材 11 を製造する。このときの焼成温度は、1450~1600℃程度であることが好ましく、焼成時間は、2~4 時間であることが好ましい。

【0085】次に、その両面に電極が設けられた固体電解質層 12 を作製し、先に製造した芯材 11 の周囲に固体電解質層 12 を巻き付けることで酸素センサー 10 を製造する。まず、図 5 に示したように、離型性を有するプラスチックフィルム 49 上に、スクリーン印刷等により、接着層 17 となる接着層用グリーンシート 47 を形成し、乾燥させる。この接着層用グリーンシート 47 については、後述する固体電解質層 12 となるグリーンシート 42 と同様にして作製することができ、その厚さもグリーンシート 42 と同様であることが望ましい。

【0086】続いて、スクリーン印刷等により内側電極 13 の貴金属層 13b となる導体ペースト層 43b 及び端子部 130 となる導体ペースト層 430 を印刷する。このとき、導体ペースト層 43b と導体ペースト層 430 の一端部とは、しっかりと接続されるようにプラスチックフィルム 49 上に印刷し、導体ペースト層 430 の他端部は、接着層用グリーンシート 47 上に印刷する。また、導体ペースト層 43b の印刷位置は、グリーンシート 42 とともに芯材 11 に巻き付けた際、芯材 11 の一端部近傍であって、溝 15 に面する位置であり、導体ペースト層 430 の印刷位置は、グリーンシート 42 とともに芯材 11 に巻き付けた際、溝 15 と重ならない位置である。

【0087】そして、導体ペースト層 43b を乾燥させた後、この導体ペースト層 43b の上に積層するように、内側電極 13 の中間層 13a となる導体ペースト層 43a をスクリーン印刷等により印刷する。導体ペースト層 43a の印刷位置は、導体ペースト層 43b 同形状に印刷してもよく、グリーンシート 42 とともに芯材 11

に巻き付けた際、溝 15 と重なる部分を含む領域にのみ印刷してもよい。

【0088】導体ペースト 43b 及び 430 をスクリーン印刷等により印刷する際には、上述した貴金属からなる貴金属ペーストを使用する。また、導体ペースト層 43a をスクリーン印刷等により印刷する際には、上述した、貴金属と希土類系組成物とからなる導体ペーストを使用する。従って、ここでは、その組成等の詳しい説明は、省略することとする。

【0089】また、図 5 では、導体ペースト層 43a、43b 及び 430 をかなり厚く示しているが、実際の厚さは、1~20  $\mu\text{m}$  程度であり、プラスチックフィルム 49 よりかなり薄い。なお、貴金属層 13b となる導体ペースト 43b には、タングステンやモリブデン等の高融点金属粒子、導体ペースト 43a に添加したセラミックと同様のセラミックを添加してもよい。これらの金属粒子は、導体ペースト 43b の焼結を阻害するため、製造する貴金属層 13b の多孔質性を確保しやすくなる。そして、導体ペースト層 43b を乾燥させる。

【0090】次に、図 6 に示したように、上記工程で印刷した導体ペースト層 43a、43b 及び 430 の一部を含む領域に、導体ペースト層 43b 及び 430 の一部を覆うように、固体電解質層 12 となるグリーンシート 42 の層を形成する。このとき、焼成後に外部機器の端子と接続するための端子部 130 となる部分の導体ペースト層 430 はグリーンシート 42 に覆われず、露出する。

【0091】グリーンシート 42 を構成する物質は、上述した、希土類系酸化物と同様である。従って、ここでは、その組成等の詳しい説明を省略する。また、その厚さは 0.2~0.6 mm 程度であることが望ましい。

【0092】ここで、例えば、固体電解質層 12 がセリウムガドリニウム系酸化物からなる場合、グリーンシート 42 を作製する際には、まず、Ce を含む溶液と Gd を含む溶液とを調製した後、これらを混合して混合溶液を調製し、この混合溶液から  $\text{CeO}_2$  と  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  とを同時に析出させる共沈法等を用い、 $\text{CeO}_2$  と  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  等とが均一に混合された粉体を作製する。Ce や Gd を含む溶液は、例えば、これらのアルコキシドを溶剤等に溶解することにより調製することができる。そして、この  $\text{CeO}_2$  と  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  等とが均一に混合された粉体と樹脂溶剤等とを混合してペーストを調製した後、押出成形法等によりグリーンシート 42 を作製する。また、このグリーンシート 42 及び接着層用グリーンシート 47 の上に、さらに、本発明に係る酸素センサー 10 において説明したような緩衝層となる緩衝層用グリーンシートを形成してもよい（図示せず）。

【0093】次に、グリーンシート 42 と接着層用グリーンシート 47 とが形成する隙間であって、少なくとも、後述する導体ペースト層 440 を印刷する部分に目

地埋め部 18 となる目地埋め層 48 を形成し、グリーンシート 42、接着層用グリーンシート 47 及び目地埋め層 48 が同一平面となるようにする。この目地埋め層 48 としては、グリーンシート 42 を作製する際に使用したペーストと同様のペーストを挙げることができる。そして、グリーンシート 42 及び目地埋め層 48 を乾燥する。

【0094】次に、図 7 に示したように、グリーンシート 42 の上に外側電極 14 の中間層 14a となる導体ペースト 44a をスクリーン印刷等により印刷し、この導体ペースト 44a を乾燥させた後、導体ペースト 44a の上に積層するように貴金属層 14b となる導体ペースト層 44b 及び端子部 140 となる導体ペースト層 440 を、スクリーン印刷等により印刷する。

【0095】このとき使用する導体ペーストとしては、上述した導体ペースト層 43a、43b 及び 430 を形成する際に使用した導体ペースト及び貴金属ペーストと同様のものを使用することができる。なお、貴金属層 14b となる導体ペースト 44b には、タングステンやモリブデン等の高融点金属粒子や、導体ペースト 44a に添加したセラミックと同様のセラミック等を添加してもよい。これらの金属粒子は、導体ペースト 44b の焼結を阻害するため、製造する貴金属層 14b の多孔質性を確保しやすくなる。

【0096】また、導体ペースト層 44a 及び 44b の印刷位置は、グリーンシート 42 を介して導体ペースト層 43a 及び 43b と対向する部分を含む位置であればよく、導体ペースト層 440 の印刷位置は、グリーンシート 42 とともに芯材 11 に巻き付けた際、芯材 11 の中心軸に対して導体ペースト層 430 と  $180^\circ$  の回転対称となる位置である。また、端子部 440 を印刷するグリーンシート 42 及び接着層用グリーンシート 47 の間には、目地埋め層 48 が形成されている。従って、端子部 440 は、屈曲することなく、同じ厚さで印刷されることとなる。

【0097】次に、図 8 に示したように、導体ペースト層 44a、44b 及び 440 が下側にくるように図 7 に示した積層体を反転し、所定の台 490 の上に載置した後、例えば、台 490 に形成された貫通孔（図示せず）を介した空気の吸引力等を利用して台 490 に上記積層体を固定し、プラスチックフィルム 49 を剥離する。なお、(b) は、プラスチックフィルム 49 を剥離した後の積層体を表している。

【0098】続いて、図 9 に示したように、上記積層体の上に、先に製造した芯材 11 を所定の位置に載置し、芯材 11 の周囲に上記積層体を巻き付けることにより、酸素センサー用原料成形体を作製し、その後、所定温度で乾燥させる。なお、この工程で、芯材 11 に形成した溝 15 とグリーンシート 42 の内側面とが形成する部分が本発明に係る酸素センサー 10 において、内側電極 1

3の貴金属層13bが大気と接触する空間となる。

【0099】そして、上記空間となる部分の端部に、スキージ等を用いて、芯材11を製造する際に説明した、生成形体と同様の物質からなる充填材16となる充填材層を形成して上記空間を有底孔とし、上記空間が排気ガス雰囲気と連通しないようにする(図示せず)。

【0100】その後、脱脂・焼成工程として、酸素の存在下、400～600℃の温度で脱脂を行い、上記積層体中の有機物を除去し、続いて、焼成を行ってグリーンシート42、接着層用グリーンシート47、導体ペースト層43a、43b、430、44a、44b、440等を焼結させる。これにより、図1に示したような、本発明に係る酸素センサー10を製造する。このとき、焼成温度は、1250～1600℃が好ましく、焼成時間は、2～4時間が好ましい。

【0101】また、必要に応じて、外側電極14の排気ガスに晒される部分(貴金属層14b)に、多孔質セラミック保護層を形成してもよい(図示せず)。上記多孔質セラミック保護層は、例えば、スピネル( $MgO-Al_2O_3$ )、アルミナ及びマグネシア等の耐熱金属酸化物等をプラズマ容射することにより形成することができる。なお、芯材11となる生成形体を中空状とすることにより、後で施す脱脂工程や焼成工程において、発生する気体の抜けが良好になり、効率よく脱脂、焼成を行うことができる。

【0102】以上説明した各工程を行うことで、機械的特性に優れる本発明に係る酸素センサー10を確実に製造することができる。

【0103】また、本発明に係る酸素センサー10のその他の形態として、外側電極の端子部が、固体電解質層の表面にのみ形成された酸素センサーを挙げることができる。このような酸素センサーである場合、目地埋め部18を形成する必要はない。

【0104】また、内側電極の貴金属層に接続された端子部の一端と接続するスルーホールを酸素イオン伝導性固体電解質層に設け、さらに、このスルーホールと接続するように酸素イオン伝導性固体電解質層の外周に外部端子を設け、上記スルーホールを介して内側電極の貴金属層に接続された端子部と、外部端子とが接続された構造の酸素センサーを製造してもよい。この場合、接着層17を形成する必要がなく、酸素イオン伝導性固体電解質層を芯材の端部付近にまで巻包することができる。

【0105】また、上述した本発明に係る酸素センサー10を製造する際、内側電極及びその端子部、固体電解質、外側電極及びその端子部となる、グリーンシート及び導体ペースト層からなる積層体を作製し、この積層体上に芯材となる生成形体を巻き付け、一度の脱脂及び焼成工程で酸素センサーを製造してもよい。ただし、この場合には、特に、生成形体に形成した溝部が上記積層体により塞がれることがないようにすることと、焼成温度

の管理に注意を払う必要がある。異なる物質同士を一度に焼成処理するからである。

【0106】また、本発明の酸素センサーは、基材シート上に、順次、空気ダクト用切り込みが形成されたエアダクトシートと、酸素イオン伝導性固体電解質層からなるセンサーシートとが積層形成されて一体化するとともに、上記エアダクトシート部分に空洞状の空気ダクトが設けられ、上記空気ダクトに面した前記センサーシートの内側面と、該内側面に対向する外側面とに電極が設けられた構造のものであってもよい。

【0107】図10(a)は、本発明の酸素センサーの別の一例を模式的に示した分解斜視図であり、(b)は、(a)に示した各部材が積層され、一体化された状態を示した断面図である。

【0108】図10(a)及び(b)に示した通り、本発明に係る酸素センサー50では、基材シート57上に、順次、エアダクトシート56と、酸素イオン伝導性固体電解質層からなるセンサーシート52とが積層形成されて一体化しており、エアダクトシート56には、例えば、大気からの空気を取り込むための略U字形の空気ダクト55が形成されている。センサーシート52の上下面には、空気ダクト55と接触する中間層及び貴金属層(図示せず)からなる内側電極53及び内側電極53の貴金属層から延設された端子部530と、中間層及び貴金属層(図示せず)からなる外側電極54及び外側電極54の貴金属層から延設された端子部540とが形成され、外側電極54は、多孔質体からなる電極保護層59に覆われている。

【0109】また、このセンサーシート52の上面の一端部近傍には、外部機器の接続端子と接続するための接続用端子部530aが形成され、接続用端子部530aは、その下に設けられたスルーホール58を介して端子部530との導通が図られている。

【0110】センサーシート52を構成する物質は、上述した、希土類系酸化物と同様である。従って、ここでは、その組成等の詳しい説明を省略する。また、そのサイズは特に限定されず、目的とする酸素センサーのサイズに合わせて適宜調整されるが、通常、縦55～75mm、横3～6mm、厚さ0.2～0.6mm程度である。

【0111】上述のように、センサーシート52は、その全体を上記酸素イオン伝導性固体電解質層により構成されていてもよいが、例えば、内側電極53及び外側電極54が形成された部分のみを、上記酸素イオン伝導性固体電解質層で構成し、その他の部分は、後述するエアダクトシート56及び基材シート57と同様の材料で構成されてもよい。酸素センサー50の強度の向上を図ることができるからである。

【0112】電極保護層59は、外側電極54の貴金属層が排気ガスに直接触れて汚れ等が付着するのを防止す

るために形成されており、その材質としては特に限定されず、例えば、スピネル ( $MgO-Al_2O_3$ )、アルミナ及びマグネシア等の耐熱性金属酸化物等を挙げることができる。耐熱性に優れ、外側電極54を確実に保護することができるからである。

【0113】内側電極53及び外側電極54は、中間層及び貴金属層からなるものである。上記中間層及び貴金属層としては、それぞれ、上述した本発明に係る酸素センサー10を構成する中間層13a及び貴金属層13bと同様の組成からなるものを挙げることができる。従って、ここでは、その組成等の詳しい説明を省略する。

【0114】これらの電極の形状は特に限定されないが、通常、センサーシート52の一端部に矩形状の電極を形成し、該電極から延設した端子部が他端部において制御部等に接続するように形成されている。また、上記矩形状の電極は、メッシュとなっていることが好ましい。本発明に係る酸素センサー10において説明した通りである。なお、接続用端子部530aも同様の物質で同様に形成される。

【0115】エアダクトシート56を構成する物質としては絶縁性の物質であれば特に限定されず、例えば、アルミナ、ジルコニア等のセラミック、ガラス材料、フオステライト等を挙げることができるが、センサーシート52と焼成温度に近いものが好ましい。一度の焼成で容易に積層型のセンサーを製造することができるからである。

【0116】空気ダクト55の形状は特に限定されず、平面視した形状は、内側電極53と略同形状であってもよく、矩形状であってもよい。また、その大きさは、内側電極53がその内部に納まる大きさであれば特に限定されず、内側電極53のサイズ及び形状に合わせて適宜調整される。また、エアダクトシート56の厚さは、0.2~0.8mm程度であることが好ましい。

【0117】また、図示はしないが、センサーシート52とエアダクトシート56との間には、緩衝層が設けられていてもよい。センサーシート52とエアダクトシート56とは異なる物質からなるものであるため、上記緩衝層を設けることで、両者の接着強度をより強固なものとすることができる。また、センサーシート52とエアダクトシート56との熱膨張係数は異なるものであるため、酸素センサーとして長期間使用した場合、繰り返し加えられる冷熱サイクルにより、センサーシート52とエアダクトシート56との界面に隙間等が発生することも考えられるが、上記緩衝層を設けることで、このような隙間等の発生を確実に防止することができる。

【0118】基材シート57は、エアダクトシート56をセンサーシート52と上下から挟み込むことで、空気ダクト55を空洞状にするために設けられたものであるが、この基材シート57を構成する物質としては、エ

アーダクトシート56と同様のものが好ましい。

【0119】また、基材シート57の大きさとしては特に限定されず、センサーシート52及びエアダクトシート56と同様の縦幅、横幅であることが望ましい。また、その厚さは目的とする酸素センサーの大きさに合わせて適宜調整することができるが、具体的には、0.2~0.8mmであることが望ましい。

【0120】次に、本発明に係る酸素センサー50の製造方法の一例について説明する。本発明に係る酸素センサー50は、センサーシート52、エアダクトシート56及び基材シート57を製造した後、センサーシート52の両面に中間層及び貴金属層となる導体ペースト層を印刷し、これらの各シートを、接着層を介して積層して積層体を作製し、上記導体ペースト層をセンサーシート52に焼付けるとともに、上記接着層を乾燥固化することにより製造することが望ましい。

【0121】始めに、センサーシート52に相当するグリーンシートを作製する。このセンサーシート52に相当するグリーンシートは、本発明に係る酸素センサー10の製造方法で説明した、グリーンシート42とその形状が異なるほかは、同様の方法で作製することができる。また、スルーホール58となる部分は、パンチング等により形成することができる。

【0122】次に、エアダクトシート56及び基材シート57に相当するグリーンシートを作製する。これらのグリーンシートを作製する際には、まず、原料となるセラミック等の絶縁材料粉末に樹脂溶剤等を混合してペーストを調製する。その後、このペーストを押出し成形法やドクターブレード法等により、エアダクトシート56及び基材シート57に相当するグリーンシートを形成することができるが、エアダクトシート56に相当するグリーンシートは、U字形状にする必要があるため、板状のグリーンシートを作製した後、カッター等を用いて加工処理を施す。

【0123】このようにして、センサーシート52、エアダクトシート56及び基材シート57に相当するグリーンシートを作製した後、これらのグリーンシートを、脱脂、焼成処理を施すことにより、センサーシート52、エアダクトシート56及び基材シート57を製造することができる。なお、上記脱脂、焼成処理の処理条件は、本発明に係る酸素センサー10の製造方法において説明したグリーンシート42等の焼成条件等と同様であるので、その説明を省略する。

【0124】次に、センサーシート52の両面に、内側電極53、外側電極54、端子部530及び端子部540に相当する導体ペースト層をスクリーン印刷法等により印刷する。このような、内側電極53、外側電極54、端子部530及び端子部540に相当する導体ペースト層は、本発明に係る酸素センサー10の製造方法で説明した、導体ペースト層43a、43b、44a、4

4 b、430及び440と、その形状が異なるほかは、同様の方法で作製することができる。また、端子部530及び端子部540に相当する導体ペースト層と同様の導体ペーストを、センサーシート52に形成したスルーホール58となる貫通孔に充填し、センサーシート52の表面であって、スルーホール58と接続する部分に、接続端子部530aに相当する導体ペースト層を印刷する。

【0125】そして、センサーシート52に印刷した、外側電極54の貴金属層となる導体ペースト層の上に、電極保護層59となるペースト層を形成する。この電極保護層59となるペースト層の形成は、例えば、スクリーン印刷法等により形成することができるが、後述する焼成工程を経て焼結体を製造した後、プラズマ溶射法により形成してもよい。

【0126】このようにして、センサーシート52、エアダクトシート56及び基材シート57を製造し、センサーシート52の両面に内側電極53及び外側電極54となる導体ペースト等を印刷した後、各シートを、例えば、ポリイミド等の耐熱性を有する有機系接着剤や、ガラス系の無機系接着剤等の接着層を介して積層して積層体を作製する。

【0127】その後、上記積層体を500～1000℃に加熱して、上記導体ペーストをセンサーシート52に焼付けるとともに、上記接着層を乾燥固化させることで、本発明に係る酸素センサー50を製造することができる。

【0128】なお、エアダクトシート56及び基材シート57用グリーンシートを作製した後、これらを積層した状態で焼成することで、エアダクトシート56と基材シート57とを一体的に製造してもよい。通常、エアダクトシート56と、基材シート57とは同じ材料から構成されているため、これらをグリーンシートの状態で積層し、その後焼成を行うことで、強固に接着されたエアダクトシート56と基材シート57とを製造することができる。

【0129】本発明の酸素センサーの形状は、上述した酸素センサー10や酸素センサー50に限定されることなく、従来の技術において説明したコップ型の酸素センサーであってもよい。

【0130】なお、本発明の酸素センサーは、自動車の排気ガス中の酸素濃度を測定するための酸素センサー（空燃比センサー）としてだけでなく、例えば、排気ガス中のCO、HC、NO<sub>x</sub>等の濃度を測定するためのガスセンサーとしても使用することができる。

【0131】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0132】実施例1（酸素センサーの製造、図1及び

図5～9参照）

上記実施の形態において説明した方法を用い、図1に示した構成の芯材11を製造した。ここで、芯材11用の生成形体を押出成形法により作製した。この生成形体は、直径が3mmであり、その外周の一部に形成した溝部は、その深さが600μm、幅が800μmの断面視略矩形形状であり、アルミナを92.5重量%、焼結助剤としてSiO<sub>2</sub>を5.8重量%、MgOを0.5重量%、CaOを1.2重量%含有していた。また、バインダー樹脂としてはメタクリル酸エステル共重合体を用い、溶剤としてはα-テルピネオールを用いた。

【0133】次に、上記方法により作製した生成形体に脱脂、焼成処理を行うことにより、芯材11を製造した。このときの脱脂条件は250℃で10時間であり、焼成条件は1515℃で4時間であった。

【0134】次に、上記実施の形態において説明した方法を用い、図1に示した構成の固体電解質層12を作製し、酸素センサー10を製造した。ここで、接着層用グリーンシート47の組成は、後述する固体電解質層12用のグリーンシート42と同様であり、中間層13a、14aとなる導体ペースト層43a、44aは、Pt粉末（粒径0.5～1μm）中に、下記セリウムガドリニウム系酸化物粉体3重量%を配合して調製した導体ペーストを使用した。また、貴金属層13b、14b、端子部130、140となる導体ペースト層43b、44b、430、440は、上記Pt粉末を主に含むPtペーストを使用した。

【0135】また、グリーンシート42の組成及び作製方法は以下の通りであった。初めに、アルコキシドを用いた共沈法により、酸化セリウムの粉末90mol%に対して、酸化ガドリニウムの粉末10mol%の割合で混合されたセリウムガドリニウム系酸化物粉体を作製した。この粉体の平均粒径は1.2μmであり、比表面積は24m<sup>2</sup>/gであった。

【0136】次に、作製したセリウムガドリニウム系酸化物粉体100重量部に、メチルセルロース15重量部、ベンジルアルコール1重量部、水19重量部を配合した後、ボールミル中にて回転数583min<sup>-1</sup>で3分間混合することにより、均一な混合物を得た。そして、この混合物を押出成形することにより、その厚さが200μmのグリーンシート42を作製した。

【0137】そして、導体ペースト層43a、43b、430、44a、44b、440、及び、グリーンシート42、47からなる積層体を芯材11の所定位置に巻き付け、溝15とグリーンシート42の内側面とが形成する空間に、グリーンシート42と同じ組成の充填材層を形成した後、500℃、1時間で脱脂を行い、1400℃、4時間で焼成を行うことにより、上記積層体を焼結した。さらに、得られた焼結体の外側電極14の貴金属層14bを覆うようにスピネル（MgO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）

10

20

30

40

50

をプラズマ溶射して厚さ  $5\mu\text{m}$  の電極保護層（図示せず）を形成し、酸素センサー 10 を製造した（図 1 参照）。

【0138】実施例 2（酸素センサーの製造、図 10 参照）

初めに、アルコキシドを用いた共沈法により、酸化セリウムの粉末  $90\text{mol}\%$  に対して、酸化ガドリニウムの粉末  $10\text{mol}\%$  の割合で混合されたセリウムガドリニウム系酸化物粉体を作製した。この粉体の平均粒径は  $1.2\mu\text{m}$  であり、比表面積は  $24\text{m}^2/\text{g}$  であった。

【0139】そして、作製したセリウムガドリニウム系酸化物粉体  $100$  重量部に、メチルセルロース  $15$  重量部、ベンジルアルコール  $1$  重量部、水  $19$  重量部を配合した後、スピードミキサーにて回転数  $583\text{min}^{-1}$  で  $3$  分間混合することにより、均一な混合物を得た。

【0140】次に、この混合物を押出成形法にて、図 10 に示したセンサーシート 52 と略同形状のグリーンシートを作製した。この時、成形圧力  $3.5\text{MPa}$  ( $36\text{kg}/\text{cm}^2$ )、成形速度  $700\text{mm}/\text{min}$  であった。作製したセンサーシート 52 用グリーンシートの大きさは、縦  $74\text{mm}$ 、横  $5.5\text{mm}$ 、厚さ  $0.32\text{mm}$  であった。また、このセンサーシート 52 用グリーンシートの一端部近傍にスルーホール 58 となる貫通孔（直径  $0.5\text{mm}$ ）をパンチングにて形成した。

【0141】次に、縦  $74\text{mm}$ 、横  $5.5\text{mm}$ 、厚さ  $0.35\text{mm}$  のアルミナを主成分とするエアダクトシート 56 用グリーンシートを押出成形法にて作製した。そして、この作製したグリーンシートに、センサーシート 52 用グリーンシートをその上部に積層した際、内側電極 53 がその内部に納まるような形状の空気ダクト 55 となる部分をカッターを用いて形成した。

【0142】さらに、縦  $74\text{mm}$ 、横  $5.5\text{mm}$ 、厚さ  $0.35\text{mm}$  のアルミナを主成分とする基材シート 57 用グリーンシートを作製した。

【0143】そして、これらのセンサーシート 52 用グリーンシートを  $500^\circ\text{C}$ 、1 時間で脱脂を行った後、 $1400^\circ\text{C}$ 、4 時間で焼成を行うことで、センサーシート 52 用グリーンシートを焼結して、センサーシート 52 を製造した。また、エアダクトシート 56 用グリーンシート及び基材シート 57 用グリーンシートは、これらを積層した状態で、センサーシート 52 用グリーンシートと同条件で脱脂及び焼成を行うことで、エアダクトシート 56 と基材シート 57 とを一体的に製造した。

【0144】次に、センサーシート 52 の両面に、実施例 1 と同様の Pt 粉末中に上記セリウムガドリニウム系酸化物粉体を  $3$  重量% 配合して調製した導体ペーストをマスク（SUS304 製、 $39\text{メッシュ}/\text{cm}^2$  ( $250\text{メッシュ}/\text{インチ}^2$ )) を用いて印刷し、内側電極 53 及び外側電極 54 の中間層として機能する縦  $12\text{mm}$ 、横  $3\text{mm}$  の矩形状の導体ペースト層を形成し、その

後乾燥させた。

【0145】続いて、実施例 1 と同様の Pt ペーストを用いて、上記中間層として機能する導体ペースト層の上に積層するように、内側電極 53 及び外側電極 54 の貴金属層として機能する導体ペースト層、及び、端子部 530 及び端子部 540 となる導体ペースト層を、その一端部同士が接続されるように印刷した。さらに、スルーホール 58 となる貫通孔に、上記 Pt ペーストを充填した後、上記 Pt ペーストを用いて、上記貫通孔の上に接続用端子部 530a となる導体ペースト層を印刷し、スルーホール 58 となる貫通孔を介して端子部 530 となる導体ペースト層と接続した。

【0146】そして、その両面に導体ペースト層を形成したセンサーシート 52 を、 $\text{SiO}_2$  を主成分とする無機接着剤からなる接着層を介して、エアダクトシート 56 上に積層し、 $550^\circ\text{C}$  に加熱して、上記導体ペースト層をセンサーシート 52 に焼付けるとともに、上記接着層を乾燥固化することで酸素センサー 50 を製造した（図 10 参照）。さらに、得られた焼結体の外側電極 54 を覆うようにスピネル ( $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) をプラズマ溶射して厚さ  $5\mu\text{m}$  の電極保護層 59 を形成した。

【0147】比較例 1

内側電極及び外側電極となる導体ペースト層を印刷する際、Pt ペーストを用いたほかは、実施例 1 と同様にして酸素センサーを製造した。

【0148】比較例 2

内側電極及び外側電極となる導体ペースト層を印刷する際 Pt ペーストを用いたほかは、実施例 2 と同様にして酸素センサーを製造した。

【0149】実施例 1、2 及び比較例 1、2 で製造した酸素センサーについて、以下の方法で各物性を評価し、それぞれの結果を下記の表 1 に示した。

【0150】（1）電極の内部抵抗値

実施例 1、2 及び比較例 1、2 に係る酸素センサーに形成した内側電極の  $250^\circ\text{C}$  における抵抗値を測定した。

【0151】（2）電極の応答時間

実施例 1、2 及び比較例 1、2 に係る酸素センサーを  $250^\circ\text{C}$  に加熱した後、内側電極を大気に、外側電極を排気ガスに晒し、発生する起電力が一定値となるまでの時間を測定した。

【0152】（3）耐久性

実施例 1、2 及び比較例 1、2 で製造した酸素センサーを、 $500^\circ\text{C}$  まで加熱し、その後、室温にした後再度  $500^\circ\text{C}$  に加熱する冷熱サイクルを  $500$  回繰り返すヒートサイクル試験を行った後、各酸素センサーの電極形成部分を切断し、酸素イオン伝導性固体電解質層と、内側電極及び外側電極との間に隙間が発生しているか否かを確認した。

【0153】

【表 1】



	内部抵抗値 (k $\Omega$ )	応答時間 (秒)	隙間の有無
実施例1	10	0.05	無
実施例2	50	0.1	無
比較例1	30	3	有
比較例2	100	10	有

注)内部抵抗値及び応答時間は、250℃に加熱した際の値

【0154】上記表1に示した結果から明らかなように、実施例1及び実施例2に係る電極は、その内部抵抗値は250℃において10～50k $\Omega$ と低く、その応答性は0.05～0.1secであり、発生した起電力が極めて短時間で安定した。一方、比較例1、2に係る電極は、その内部抵抗値は30～100k $\Omega$ と比較的大きく、その応答性は3～10secであり、発生した起電力が安定するまでに多少の時間を要した。

【0155】また、ヒートサイクル試験の結果より、実施例1、2に係る酸素センサーの酸素イオン伝導性固体電解質層と、内側電極及び外側電極との間には隙間が全く観察されなかったのに対して、比較例1、2に係る酸素センサーの酸素イオン伝導性固体電解質層と、内側電極及び外側電極との間には、一部に隙間が観察された。これは、比較例1、2に係る酸素イオン伝導性固体電解質層と、内側電極及び外側電極との熱膨張係数の差が、実施例1、2に係る酸素イオン伝導性固体電解質層と、内側電極及び外側電極との熱膨張係数の差よりも大きかったため、これらの間に冷熱サイクルに起因した熱応力が蓄積されたためであると考えられる。

【0156】また、実施例1、2及び比較例1、2に係る酸素センサーの外側電極を引っ張り試験機により引っ張り、その接着強度を評価したところ、実施例1、2に係る酸素センサーの外側電極の接着強度は、いずれも、比較例1、2に係る酸素センサーの外側電極の接着強度より優れたものであった。

【0157】なお、実施例1、2及び比較例1、2に係る酸素センサーにおいて、製造した各酸素センサーの固体電解質の結晶構造を確認するため、原料である酸化セリウム、酸化ガドリニウム及び製造した酸素センサーの固体電解質であるセリウムガドリニウム系酸化物のX線回折を調べたところ、いずれの実施例及び比較例においても、酸化セリウムのX線回折パターンとセリウムガドリニウム系酸化物のX線回折パターンとは、それぞれのピークに若干のシフトは見られたものの、そのパターンは酷似しており、酸化ガドリニウムのX線回折パターンとは明らかな相違が確認された。即ち、本実施例及び比較例に係るセリウムガドリニウム系酸化物は、酸化セリウム中に酸化ガドリニウムが固溶していることが確認された。

【0158】

【発明の効果】本発明の酸素センサーは、上記のように

構成されているので、低温領域においても、酸素イオン伝導性固体電解質層の導電率が高く、また、電極の触媒活性が高く、応答性にも優れるため、低温領域であっても、酸素センサーを良好に使用することができる。また、酸素センサーの近傍にヒーターを設ける必要がないため、その構造が簡単で、安価に製造することができる。さらに、電極と固体電解質層との接着強度に優れるため、長期間に渡って繰り返し冷熱サイクルが印加された場合であっても、上記電極と固体電解質層との間に隙間等が発生することがなく、耐久性に優れたものとなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)は、本発明の酸素センサーの一例を模式的に示した斜視図であり、(b)は、その溝部分における縦断面図であり、(c)は、その端子部における縦断面図である。

【図2】(a)は、図1に示した酸素センサーのA-A線断面図であり、(b)は、B-B線断面図である。

【図3】(a)は、図1に示した酸素センサーの内側電極の一例を平面に展開した展開図であり、(b)は、外側電極の一例を平面に展開した展開図である。

【図4】(a)は、本発明の酸素センサーを構成する芯材を作製する際に使用する口金の一例を模式的に示した正面図であり、(b)は、芯材の一例を模式的に示した斜視図である。

【図5】(a)は、図1に示した酸素センサーの製造工程における一工程を模式的に示した断面図であり、(b)は、その正面図である。

【図6】(a)は、図1に示した酸素センサーの製造工程における一工程を模式的に示した断面図であり、(b)は、その正面図である。

【図7】(a)は、図1に示した酸素センサーの製造工程における一工程を模式的に示した断面図であり、(b)は、その正面図である。

【図8】(a)は、図1に示した酸素センサーの製造工程における一工程を模式的に示した断面図であり、(b)は、その正面図である。

【図9】(a)は、図1に示した酸素センサーの製造工程における一工程を模式的に示した断面図であり、(b)は、その正面図である。

【図10】(a)は、本発明の酸素センサーの別の一例を模式的に示した分解斜視図であり、(b)は、その断面図である。

【図11】従来のコップ型の酸素センサーの一例を模式的に示した断面図である。

【符号の説明】

10、50 酸素センサー

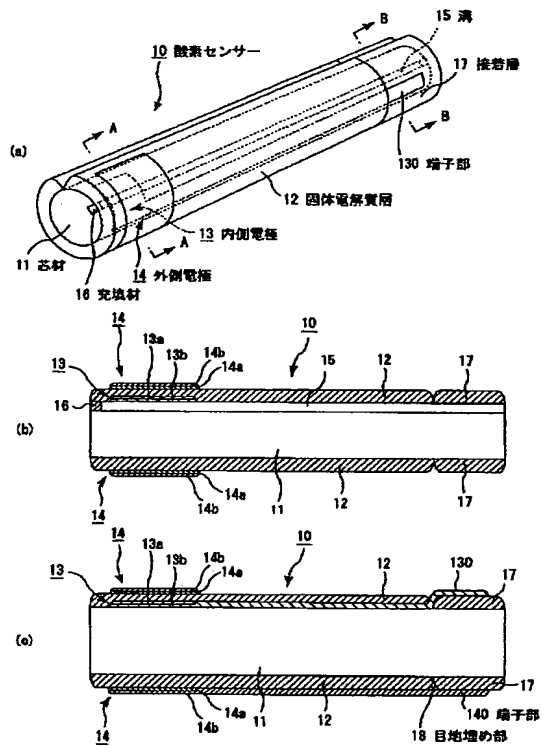
11 芯材

12 固体電解質層

13、53 内側電極

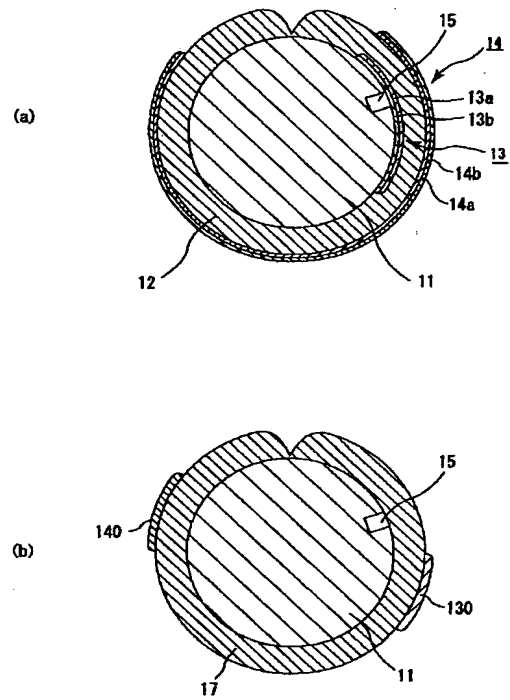
- 13a 中間層
- 13b 貴金属層
- 14、54 外側電極
- 15 溝
- 16 充填材
- 17 接着層
- 18 目地埋め部
- 130、140 端子部

【図1】

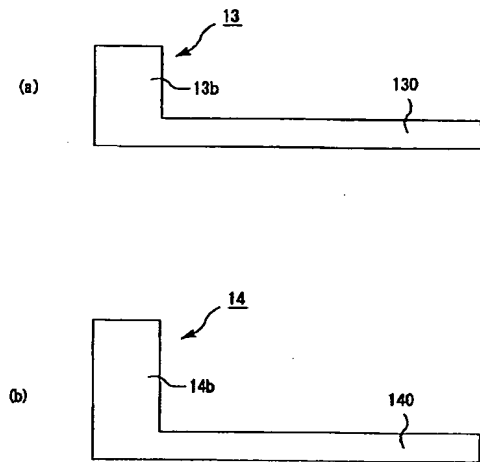


- 52 センサーシート
- 55 空気ダクト
- 56 エアードクトシート
- 57 基材シート
- 58 スルーホール
- 59 電極保護層
- 530 端子部
- 530a 接続端子部

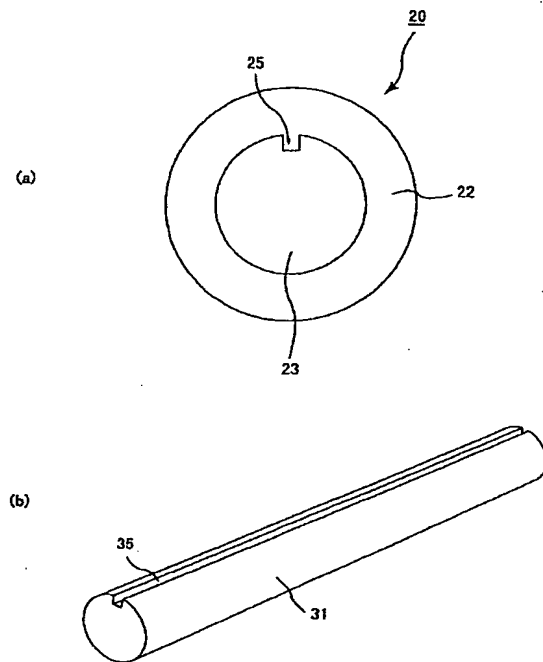
【図2】



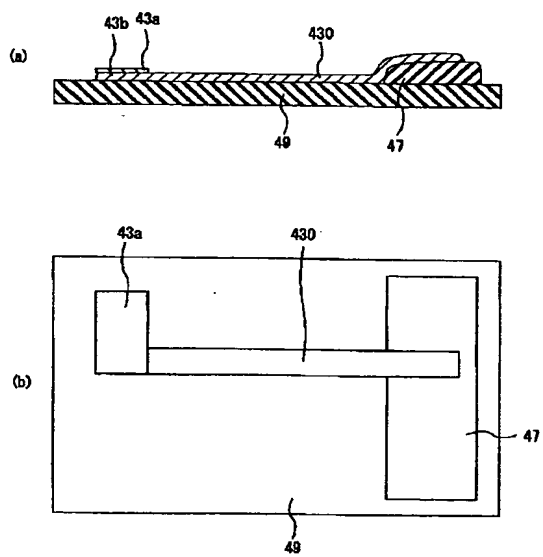
【図3】



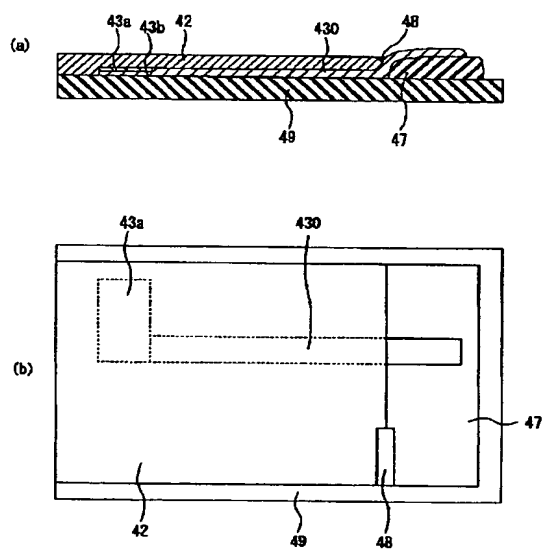
【図4】



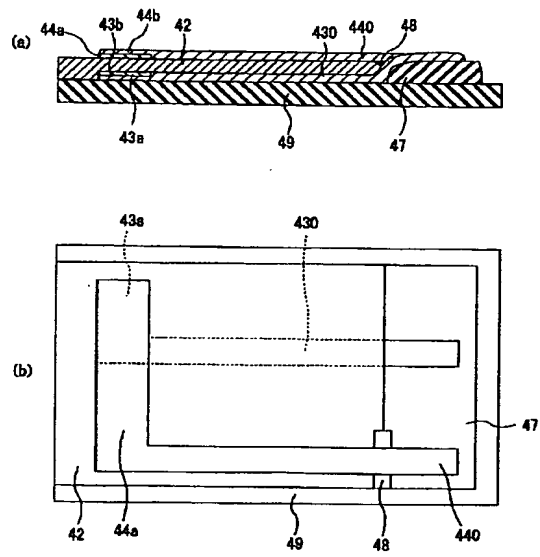
【図5】



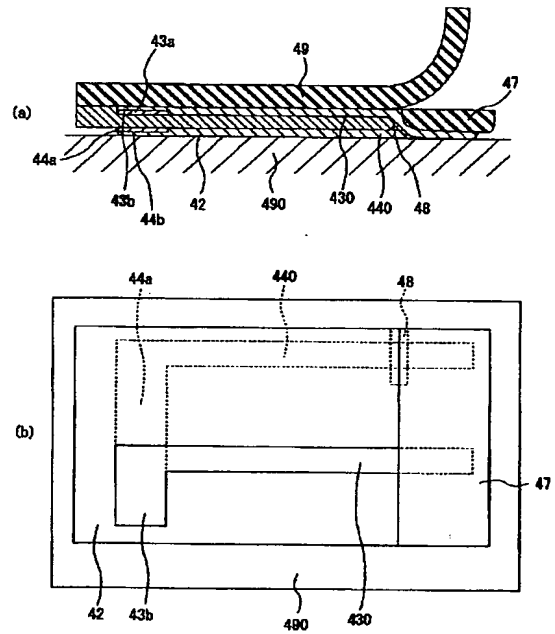
【図6】



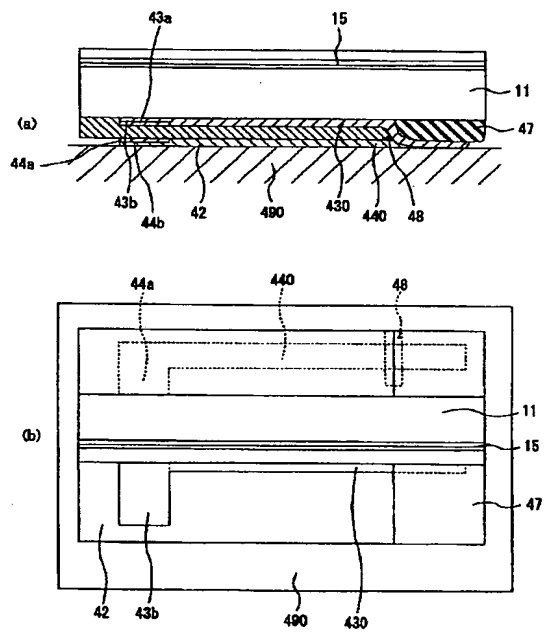
【図7】



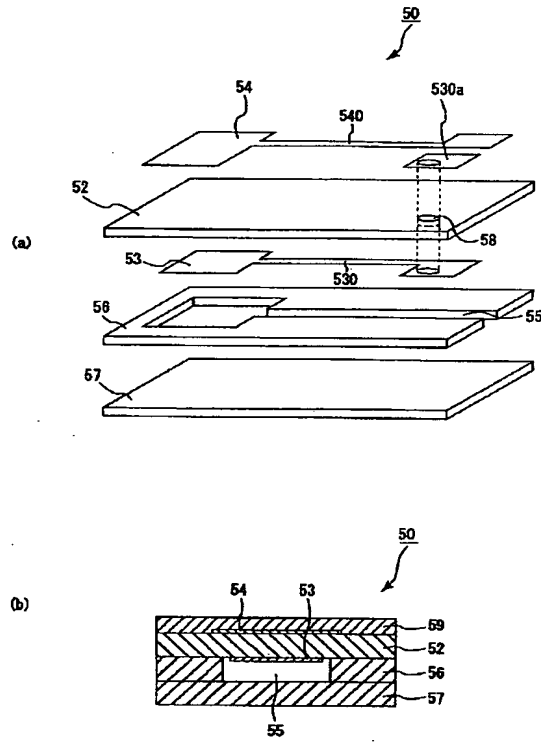
【図8】



【図9】



【図10】



【図11】

